

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-059940

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C08L 27/12

C08K 3/04

C08K 5/14

C08K 5/17

C08K 5/50

(21)Application number : 06-222580

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 23.08.1994

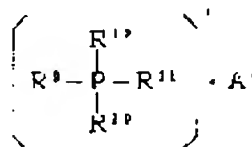
(72)Inventor : MATSUMOTO KOJI
UEDA YUTAKA
TOMOTA MASAYASU

(54) ELECTROCONDUCTIVE FLUORORUBBER COMPOSITION FOR CROSSLINKING AND MOLDING THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition excellent in electrical conductivity and capable of providing a crosslinked coating film having low viscosity, low hardness, etc., by blending iodineand/or a bromine-containing fluororubber with an onium salt compound, an electroconductive filler, a crosslinking agent and a peroxide compound at a specific ratio.

CONSTITUTION: This composition is obtained by blending (A) 100 pts. wt. of an iodine- and/or bromine-containing fluororubber with (B) preferably 0.1-20 pts.wt. of an onium salt compound of the formula (R⁹ us a 1-20C alkyl, allyl, etc.; R¹⁰ to R¹² are each an aryl or a substituted aryl; A is an anion such as a halide, a sulfate or a sulfite), (C) 1-20 pts.wt. of an electroconductive filler (preferably 30-400ml/100g as DBP oil absorbing amount) (D) 0.1-10 pts.wt. of a crosslinking agent, (E) 0.1-10 pts.wt. of a peroxide compound. The electroconductive fluororubber molding is obtained by foaming, crosslinking and molding a composition containing (F) a foaming agent in addition to the above components of the composition. The electroconductive fluororubber molding is preferably a coating film having 40-50Hs (Typec) hardness and 106 to 1011 Ω resistance.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59940

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	K J M			
C 0 8 K 3/04	K J F			
5/14	K F Y			
5/17	K J K			
5/50				
審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 9 頁)				

(21)出願番号	特願平6-222580	(71)出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日	平成6年(1994)8月23日	(72)発明者	松本 幸治 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72)発明者	植田 豊 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(72)発明者	友田 正康 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
		(74)代理人	弁理士 田村 巖

(54)【発明の名称】 架橋用導電性フッ素ゴム組成物及び成形品

(57)【要約】

【目的】 優れた導電性を有し、組成物の粘度が低く、且つ低硬度で抵抗値も安定している架橋被膜を与えるフッ素ゴム組成物及びこの組成物を用いて得られる導電性フッ素ゴム成形品を提供する。

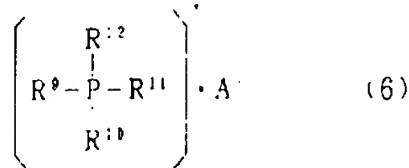
【構成】 ヨウ素及び/又は臭素含有フッ素ゴム 100重量部に対して、オニウム塩化合物 0.1～20重量部、導電性フィラー 1～20重量部、架橋剤 0.1～10重量部、パーオキサイド化合物 0.1～10重量部を配合したことを特徴とする架橋用導電性フッ素ゴム組成物及びこれより得られる導電性フッ素ゴム成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヨウ素及び/又は臭素含有フッ素ゴム100重量部に対して、チニウム塩化合物 0.1～20重量部、導電性フィラー 1～20重量部、架橋剤 0.1～10重量部、パーオキシド化合物 0.1～10重量部を配合したことを特徴とする架橋用導電性フッ素ゴム組成物。

【請求項2】 チニウム塩化合物が式(6)で示される化合物である請求項1の架橋用導電性フッ素ゴム組成物。

【化1】



(式中、R⁹は炭素数1～20のアシル基、アリール基、アリールキル基、アラルキル基またはそれらの塩基、フッ素、臭素、シアノ基、-ORもしくは-COOR置換同族体(ただし、Rは炭素数1～20のアシル基、アリール基、アラルキル基またはアラルキル基である)、R¹⁰、R¹¹及びR¹²はアリール基または置換基を有するアリール基、Aはフェニル、メチルフェニル、ニトロフェニル、カルボネート、ニフタクロロベンゾフェニレート、クロロフェノキシレート、メキサルクロロシリケート、メキサルクロロフェレート、ジメチルオクテート、置換カルホキレート(置換基は炭素数1～20のアシル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルケニル基でありうる)またはカルボキレートなどのアニオンを表す。)

【請求項3】 導電性フィラーがカーボンである請求項1の架橋用導電性フッ素ゴム組成物。

【請求項4】 カーボンのBET吸油量として30～400ml/100g値を有するものである請求項3の架橋用導電性フッ素ゴム組成物。

【請求項5】 更に発泡剤を含有する請求項1の架橋用導電性フッ素ゴム組成物。

【請求項6】 請求項5の架橋用導電性フッ素ゴム組成物を発泡架橋成形して得られる導電性フッ素ゴム成形品。

【請求項7】 請求項6の成形品が被膜である導電性フッ素ゴム成形品。

【請求項8】 請求項7の被膜の硬さがHS(Typr-C)40～50である導電性フッ素ゴム成形品。

【請求項9】 請求項7の被膜の抵抗値が10⁶～10¹⁰Ωである導電性フッ素ゴム成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は架橋用導電性フッ素ゴム組成物及びこの組成物を用いて得られる導電性フッ素ゴ

ム成形品、特に導電性フッ素ゴム被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 架橋可能なフッ素ゴム組成物に充填材としてカーボンブラックを配合することは従来から行われている。しかしこれだけでは得られるフッ素ゴム架橋成形品は10¹⁰Ω程度の体積固有抵抗値しか示さないもので導電性が要求される用途には使用できない。そこで、架橋成形品に導電性を与えるためにフッ素ゴム組成物に黒鉛、導電性カーボンブラック、金属粉体(ファイバー状のものも含む)、導電性表面処理した無機粉体を配合することが考えられる。しかし、これら導電性フィラーは少量配合では十分な導電性が得られず、一方導電性を十分なものとするために多量配合すると、組成物の粘度が上がり、また、被膜が硬くなり、さらに、配合量により、被膜の抵抗値が安定しないという問題点を有する。フッ素ゴム組成物に導電性フィラーを配合するに際して、炭素繊維を使用することが特公平3-34497号に記載されているが、この場合は配向性が出るため体積固有抵抗値が安定しない、機械的物性が悪くなると共にコストが高くなるという点を示す傾向がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は優れた導電性を有し、組成物の粘度が低く、且つ低硬度で抵抗値が安定している架橋被膜を与えるフッ素ゴム組成物、及びこの組成物を用いて得られる導電性フッ素ゴム成形品を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はヨウ素及び/又は臭素含有フッ素ゴム100重量部に対して、チニウム塩化合物 0.1～20重量部、導電性フィラー 1～20重量部、架橋剤 0.1～10重量部、パーオキシド化合物 0.1～10重量部を配合したことを特徴とする架橋用導電性フッ素ゴム組成物に係る。また、本発明はヨウ素及び/又は臭素含有フッ素ゴム100重量部に対して、チニウム塩化合物 0.1～20重量部、導電性フィラー 1～20重量部、架橋剤 0.1～10重量部、パーオキシド化合物 0.1～10重量部を配合したことを特徴とする架橋用導電性フッ素ゴム組成物を発泡架橋成形して得られる導電性フッ素ゴム成形品に係る。本発明においてヨウ素及び/又は臭素を含有するフッ素ゴムは、好ましくは45～85重量%のビニリデンブレンヂオを含有し、さらに好ましくは0.01～5重量%のヨウ素または0.05～1.5重量%の臭素を含有するものであり、その主体は、ポリブレンヂオと少なくとも一種の他の含フッ素モノ不飽和単量体との弾性共重合体から成るものである。

【0005】 ヨウ素の導電性は、例えば式: RfI_xあるいはRfI_y 式中、Rfは飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、Rは炭素数1～3の炭化水素基、x、yは通常1～2を表す。)で示

される化合物や、また臭素の導入は、たとえば臭素含有オレフィンを、それぞれ上述の各単量体の共重合時に共存せしめることによって行われる。ヨウ素および臭素の導入は、例えばヨウ素および臭素を有する飽和もしくは不飽和カルシウム塩化水素またはクロロカルシウム塩化水素を、上述の各単量体の共重合時に共存せしめることによって行われる。これらの各プロセスが本製造法においては、特開昭53-125491号、特開昭60-221409号、特公昭54-15855号、特開平2-214758号、特開平3-59057号の各公報に記述されている。

【0006】前記他の含フッ素エチレン性飽和単量体としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヒドロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロブタジエン、ヘキサフルオロペンタジエン、ヘキサフルオロヘキサジエン、ヘキサフルオロヘプタジエン、ヘキサフルオロオクタジエン、ヘキサフルオロノナジエン、ヘキサフルオロデカジエン、ヘキサフルオロウンデカジエン、ヘキサフルオロドodeカジエンなどが例示される。また、前記R¹¹x、R¹²yおよび臭素含有オレフィンの具体例としては、それぞれ前記特開昭53-125491号公報、特開昭60-221409号公報および特公昭54-15855号公報に記載されているが、親中が適なものとして2-ヨードヘキサフルオロブタジエン、1,4-ショートヘキサフルオロブタジエン、4-ヨードヘキサフルオロブタジエン、1,2-ジヨードヘキサフルオロブタジエン、4-ヘキサフルオロブタジエン、4-ヘキサフルオロブタジエン-1などが例示できる。

【0007】本発明において、塩化物化合物としては例えば下記に示す化合物が例示される。

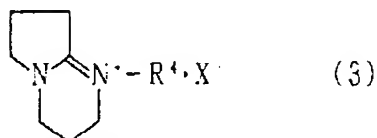
(a) 式(1) $(R^1)_3Y \cdot R^2 \cdot X^+$

または式(2) $(R^1)_3N^+R^3N^-(R^1)_3 \cdot 2X$

(式中、R¹は炭素数1~20のアルキル基を表し、5~11の基は、シクロアルキル基であってよい。R²は炭素数1~20のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基、R³は炭素数1~21のアルキル基または炭素数8~12のフェニル、シアルキル基、Xはハロゲン、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキレート、アミノキレート、フルボレート、カルボネート、サルファイト、カーボネートなどのアルキル、Yは窒素または磷原子を表す。)で示される化合物；

【0008】(b) 式(3)

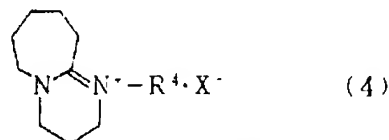
(化2)



(式中、R⁴は炭素数1~24のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基を表す。Xは前記と同意義。)で示される化合物；

【0009】(c) 式(4)；

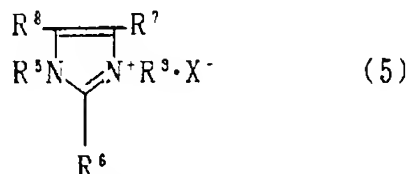
(化3)



(式中R⁴およびXは前記と同意義。)で示される化合物；

【0010】(d) 式(5)；

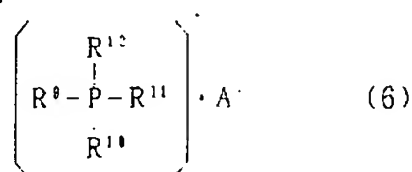
(化4)



(式中、R⁵は炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、または炭素数7~20のアラルキル基、R⁶は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~15のアラルキル基、炭素数1~12のエーテル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミル基またはアミド基、または窒素及び/又はイソウを含むヘテロ環基、R⁷およびR⁸は水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基を表す。R³およびXは前記と同意義。)で示される化合物；

【0011】(e) 式(6)

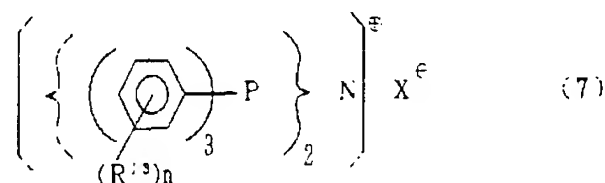
(化5)



(式中、R⁹は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基またはそれらの塩素、フッ素、臭素、シアン基、-ORもしくは-COOR置換同族体(ただし、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基である)、R¹⁰、R¹¹及びR¹²はアリール基または置換基を有するアリール基、Aはハロゲン、サルファイト、サルファイト、カーボネート、ホスフィン酸クロロオキシレート、テトラフルオロオキシレート、ヘキサフルオロオキシレート、ヘキサフルオロオキシレート、シメチルホスフェート、置換カルボキレート(置換基は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルケニル基であらう)またはジカルボキレートなどのアニオンを表す。)で示される化合物；

【0012】(f) 式(7)；

(化6)



ることは当然含まれるものである。発泡剤は上記フッ素ゴム100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部使用される。

【0019】本発明においては更に必要に応じて充填材を用いることができる。充填材としては例えばシリカ、クレー、珪藻土、タルク、炭酸カルシウム等の補強材を例示できる。充填材の量はフッ素ゴム100重量部に対して0.1～50重量部が好ましい。その他、必要に応じて老化防止剤、加工助剤、スコーチ防止剤、オゾン老化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、可塑剤等の配合剤を用いても良い。

【0020】本発明の導電性フッ素ゴム組成物は得られる架橋成形品の硬度が低く、優れた導電性を有し、例えば得られる導電性フッ素ゴム被膜の抵抗値は $10^6 \sim 10^9 \Omega$ である。なお、本発明の抵抗値は、得られた被膜を三菱油化(株)製のハイレスターHT-210を用い、印加電圧500V、室温(25℃)にて測定した表面抵抗値である。

【0021】本発明の組成物の製造方法としては、通常の混合装置が用いられ、上記各成分をオーブンロールにて混練りする方法、密閉式混合機等を用いる方法等が挙げられる。本発明の組成物の架橋は、通常のフッ素ゴムの架橋条件下で行うことができる。例えばフッ素ゴム組成物をロール混練り後、金型に入れ、100～200℃、20～100kg/cm²Gで5～180分間保持することによりプレス架橋を行い、次いで150～300℃の炉中で0～40時間保持することによりオープン架橋を行うことにより架橋ゴムを得る。

【0022】

【実施例】次に実施例および比較例を示して本発明を具体的に説明する。

実施例1～5及び比較例1～3

フッ素ゴムとしてヨウ素を含有するビニリデンフルオライド(2F)とヘキサフルオロプロペン(6F)の2元系共重合フッ素ゴムであるダイエル G801で示される含フッ素オリマー【ダイキン工業(株)製】を用い、表1～2に示す組成のフッ素ゴム組成物を調製した。各組成物の架橋特性をJSR型キュラストメーターII型にて160℃にて測定した。次に、各組成物からシート状試験ピース(120mm×150mm×2mm)を作製し、160℃×10分プレス架橋、180℃×4時間オープン架橋して、常態物性を測定した。結果を同様表1～2に示す。

【0023】表においてBTTP-Cは $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{Cl}$ 、TaBuP-Brは $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{P}] \cdot \text{Br}$ 、MTPP-Iは $[\text{CH}_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{I}$ 、TB#4500はDBP吸油量(粒状)168ml/100gの導電性カーボンブラック、SRF-CはDBP吸油量58～78ml/100gのカーボンブラック、TAICはトリアリルイソシアヌレート、パーヘキサ2.5Bは日本油脂製のパーオキサイド、抵抗値(Ra)はオープン架橋後、シートを25℃にて、シート上、10点の表面抵抗値を前記したハイレスターHT-210で測定し、上段はその最大値、下段はその最小値を示す。

【0024】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
配合 (重量部)					
G801	100	100	100	100	100
BTPP-C1	2.45	—	—	0.50	4.20
TnBuP-Br	—	2.14	—	—	—
MTPP-I	—	—	1.45	—	—
TB#4500	5	5	5	12	5
TAIC	4	4	4	4	4
パーヘキサ2.5B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋特性 160℃					
最低粘度 (kgf)	0.12	0.07	0.07	0.12	0.11
最高粘度 (kgf)	3.00	2.88	3.02	3.21	2.94
誘導時間 (min)	0.7	1.0	1.0	0.8	0.8
架橋時間 (min)	1.6	2.2	2.4	2.4	2.1
常態物性					
100%引張応力 (kgf./cm ²)	19	18	18	33	20
引張強さ (kgf./cm ²)	219	255	264	259	245
伸び (%)	530	590	570	460	570
硬さ (JIS A)	65	64	65	74	66
抵抗値 Ω (Ra)	1.2 × E10 1.1 × E10	2.3 × E9 2.3 × E9	5.4 × E9 5.2 × E9	3.2 × E8 2.1 × E8	1.4 × E10 1.4 × E10

【0025】

【表2】

	比較例		
	1	2	3
配合(重量部)			
G801	100	100	100
BTPP-C1	-	-	-
SRF-C	-	-	15
TB#4500	12	20	-
TAIC	4	4	4
パーヘキサ2.5B	1.5	1.5	1.5
架橋特性 160℃			
最低粘度(kgf)	0.12	0.11	0.12
最高粘度(kgf)	3.41	3.82	4.00
誘導時間(min)	0.8	0.8	0.7
架橋時間(min)	2.4	1.8	1.9
常態物性			
100%引張応力(kgf/cm ²)	36	25	32
引張強さ(kgf/cm ²)	258	200	268
伸び(%)	420	390	430
硬さ(JIS A)	74	69	72
抵抗値Ω(Ra)	4.8×E9 1.4×E9	5.7×E12 5.2×E12	5.5×E12 5.0×E12

【0026】実施例6～10

フッ素ゴムとしてダイエル G801を用い、表3に示す組成のフッ素ゴム組成物を調製した。次に、各組成物から実施例1と同様の試験ピースを作製し、同様に架橋して、常態物性を測定した。結果を同様表3に示す。表においてDBU-Brは8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセニウムブロマイド、MT-CはDBP吸油量 34～40ml/100gのカーボンブラックを示す。

【0027】

【表3】

	実 施 例				
	6	7	8	9	10
配合 (重量部)					
G801	100	100	100	100	100
BTPP-C1	0.25	2.45	2.45	—	0.50
DBU-Br	—	—	—	2.03	—
MT-C	—	20	—	—	—
SRF-C	—	—	15	—	—
TB#4500	8	—	—	5	8
TAIC	4	4	4	4	4
パーヘキサ2.5B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋特性 160℃					
最低粘度 (kgf)	0.11	0.10	0.11	0.07	0.11
最高粘度 (kgf)	3.30	3.10	3.18	2.86	3.31
誘導時間 (min)	0.8	0.9	0.8	1.1	0.8
架橋時間 (min)	1.7	1.9	2.2	2.8	1.9
常態物性					
100%引張応力 (kgf/cm ²)	26	24	27	18	25
引張強さ (kgf/cm ²)	248	192	251	182	256
伸び (%)	470	500	470	510	490
硬さ (JIS A)	69	69	72	65	68
抵抗値 Ω (Ra)	4.6×E11	1.2×E10	1.4×E10	7.3×E9	1.8×E11
	4.4×E11	1.1×E10	1.2×E10	6.5×E9	1.6×E11

【0028】比較例4～7
フッ素ゴムとしてダイエル G801を用い、表4に示す組成のフッ素ゴム組成物を調製した。次に、各組成物から実施例1と同様の試験ピースを作製し、同様に架橋して、常態物性を測定した。結果を同様表4に示す。表

においてCFはHTA-CMF-1000Eのカーボンファイバー〔東邦レーヨン(株)製〕を示す。

【0029】

【表4】

	比 較 例			
	4	5	6	7
配合 (重量部)				
G801	100	100	100	100
DBU-B	-	-	-	-
TB#4500	5	8	5	5
CF	-	-	5	15
TAIC	4	4	4	4
パーヘキサ2.5B	1.5	1.5	1.5	1.5
架橋特性 160℃				
最低粘度 (kgf)	0.11	0.11	0.12	0.13
最高粘度 (kgf)	2.94	3.35	3.71	4.40
誘導時間 (min)	0.75	0.8	0.8	0.75
架橋時間 (min)	1.6	1.7	1.7	1.75
100%引張応力 (kgf/cm ²)	20	26	57	98
引張強さ (kgf/cm ²)	247	239	207	139
伸び (%)	490	440	440	390
硬さ (JIS A)	64	69	72	82
抵抗値 Ω (Rb)	E12 OVER	E12 OVER 9.2×E12	6.8×E12 1.1×E12	4.0×E5 1.4×E4

【0030】実施例11

実施例1のフッ素ゴム組成物に、更に発泡剤（セルマイクCAP-500）を4重量部追加し、この組成物からシート状試験ピース〔120mm×150mm×10mm〕を作製（組成物を試験ピースとの体積比で50%仕込み、140℃×60分プレス架橋、180℃×4時間オープン架橋した）し、約2倍発泡の発泡シートを得たものについて、硬度と表面抵抗値を測定した。硬度はHs（Type C）で42、抵抗値は $8.0 \times E9 \Omega$ であった。なお、硬度Hs（Type C）はアスカー〔高分子計器

（株）〕C型SRIS（日本ゴム協会規格）0101に基づく。

【0031】

【発明の効果】本発明ではパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム組成物に、導電性フィラーを配合する際、オニウム塩化合物を併用することにより、導電性フィラーを少量配合するだけで、十分な抵抗値が得られ、また、組成物の粘度が上がったり、被膜が硬くなったりせず、しかも得られる被膜の抵抗安定性が優れるという卓越した効果を発揮する。